Einige neue

Salze der Unterphosphorsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

einer hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Paul Drawe

aus Uhlingen, Kreis Lauenburg i. P.

GÖRLITZ

Druck von Hoffmann & Reiber

1888.

Einige neue

Salze der Unterphosphorsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

einer hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Paul Drawe

aus Uhlingen, Kreis Lauenburg i. P.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

GÖRLITZ

Druck von Hoffmann & Reiber

1888.

Referent: Professor Dr. O. Jacobsen.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0171

Die nachstehenden Untersuchungen wurden während des Wintersemesters 1887/88 im anorganischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Von dem Leiter des Laboratoriums, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Fr. Rüdorff erhielt ich die Anregung zu der Arbeit. An dieser Stelle danke ich ihm nochmals für das rege Interesse, welches er für den Fortgang derselben zeigte, und auch seinem ersten Assistenten Herrn Dr. G. von Knorre für mehre wertvolle Ratschläge.

Einleitung.

Bald nachdem der Phosphor entdeckt worden war, beobachtete man, dass er an der Luft im Dunklen leuchtet und bei Tageslicht sichtbare weisse Dämpfe ausstösst, welche schon durch ihren knoblauchartigen unangenehmen Geruch die Aufmerksamkeit erregen. Es sind seit der Entdeckung des Phosphors über 200 Jahre vergangen, ohne dass es gelungen wäre, den bei jenen Erscheinungen stattfindenden chemischen Vorgang genau festzustellen, und vielleicht hat man noch nicht sämtliche Reaktionsprodukte erkannt, welche dabei auftreten.

Von vornherein stand fest, dass sich bei den eben genannten Erscheinungen Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff bildeten, und um dieselben fassen und analysieren zu können, konstruierte zuerst Pelletier[1]) den bekannten Apparat, bei welchem er den Phosphor an Drähten über einen Glastrichter frei aufhieng oder jedes Stückchen Phosphor in eine offene Glasröhre steckte und diese letzteren in einen Glastrichter legte. Der Trichter mündete in eine Flasche, welche auf einem Wasser enthaltenden Teller stand; über das Ganze wurde eine tubulierte Glasglocke gedeckt, die den Staub abhielt und durch den Tubus einer beschränkten Luftmenge Zutritt gewährte. Der Apparat stand in einem kühlen, feuchten Keller, geschützt vor Sonnenlicht.

[1]) Crell Ann. 1796, 2, 447.

Den hierbei stattfindenden Vorgang erklärte man so,[1]) dass der knoblauchartig riechende Rauch aus der Luft Wasser anzieht, sich damit zu einer schwachen Säure, der phosphorigen Säure, verdichtet, welche dann in die Flasche heruntertropft. Der Prozess der völligen Umwandlung des Phosphors in die Säure dauerte mehrere Wochen. Anfangs enthielt die Flasche nach damaliger Anschauung eine wässerige Lösung von ausschliesslich phosphoriger Säure. Aber indem sie beständig in Berührung mit Luft blieb, verwandelte sich ein Teil davon in Phosphorsäure, so dass man ein Gemenge beider Säuren erhielt, welches nach genügend langer Zeit durch Oxydation in eine Lösung übergieng, welche nur Phosphorsäure enthielt oder in welcher, um in der Sprache jener Zeit zu reden, die unvollkommene Phosphorsäure in die vollkommene übergegangen war.[2])

Die durch die langsame Oxydation an der Luft erhaltene saure Flüssigkeit nannte man Unterphosphorsäure oder phosphatige Säure und war der Meinung, dass dieselbe keine eigentümliche Säure sei, sondern eine Verbindung von Phosphorsäure mit phosphoriger Säure, die jedoch nicht, wie die analoge Säure des Stickstoffs, aus zwei Atomen Phosphor und vier Atomen Sauerstoff bestände; denn in diesem Falle müssten 100 Teile Phosphor 103 Teile Sauerstoff aufgenommen haben, während Thénard[3]) statt letzterer Zahl 110,39 und Dulong[4]) 109 fanden. Gestützt auf diese Resultate hielt man sich für berechtigt anzunehmen, dass die Oxydation der phosphorigen Säure nur bis zu einem gewissen Grade vorschreitet und dann stillsteht, ehe noch der Phosphor voll-

[1]) Berzelius, 3. Orig.-Aufl. v. Wöhler 1833, 2, 69.
[2]) Berzelius, Ausgabe v. K. A. Blöde 1820, 1, 625 ff.
[3]) Ann. chim. phys. 85, 326.
[4]) Ann. chim. phys. 2, 141.

ständig in Phosphorsäure verwandelt ist. Diese Ansicht wurde jedoch durch Pagels[1]) widerlegt, welcher gefunden zu haben glaubte, dass sich bei jenem Prozesse wechselnde Mengen von phosphoriger und Phosphorsäure bildeten.

Als ein solches Gemisch aus diesen beiden Säuren wurde das Produkt der langsamen Oxydation des Phosphors betrachtet, bis Th. Salzer[2]) im Jahre 1877 seine erste Abhandlung „Über die Unterphosphorsäure" veröffentlichte, welcher drei andere in den Jahren 1878, 1881 und 1886 folgten.

Salzer zeigte in diesen Abhandlungen, dass man bisher in der sauren Flüssigkeit, welche man durch Auflösung der Oxydationsprodukte in Wasser erhielt, eine Säure des Phosphors ganz und gar übersehen hatte. Es gelang ihm, diese Säure aus ihrem Gemisch mit phosphoriger und Phosphorsäure dadurch zu isolieren, dass er die saure Flüssigkeit zum Teil mit Soda neutralisierte und zur Krystallisation eindampfte. Es bildeten sich alsdann vorzügliche Krystalle des farblosen, an der Luft völlig beständigen, verhältnismässig schwer löslichen Natriumsalzes der so lange übersehenen Säure. Diese nannte er Unterphosphorsäure. Das schöne, durch wiederholtes Umkrystallisieren leicht völlig rein zu erhaltende saure unterphosphorsaure Natrium bildete die Grundlage für Salzers weitere Untersuchungen. Ich gehe hier nicht näher darauf ein, wie er das Säuregemisch darstellte, da ich hierauf im Laufe meiner Abhandlung zurückkomme.

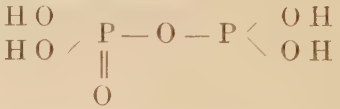
Die freie Säure gewann Salzer dadurch, dass er ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Sie zerfällt schon beim blossen Stehen an der Luft in phosphorige und Pyrophosphorsäure.

---

[1]) J. pr. Chem. 69, 24; J. B. 1856, 281.

[2]) Liebigs Ann. 187, 322; 194, 28; 211, 1; 232, 114, 271.

Anfänglich gab er der Säure die Formel H_2PO_3. Als er jedoch gefunden hatte, dass sie mit jedem Alkalimetall eine Reihe von vier Salzen bildet, verdoppelte er die Formel zu $H_4P_2O_6$. Auf die Strukturformel konnte Salzer nur aus den Zersetzungsprodukten der Säure einen Schluss ziehen, und die Entstehung derselben lässt sich durch folgende Formel erklären:[1])



Der Versuch, die Molekularformel der Säure aus der Dampfdichte eines ihrer Äther zu bestimmen, führte nicht zu diesem Ziele. Sänger[2]), welcher mehrere Äther darstellte, fand nämlich, dass sie sich beim Erhitzen zersetzen.

Vom Kalium, Natrium und Ammonium stellte Salzer die vier durch die Basicität der Säure bedingten Salze dar, vom Baryum, Calcium und Magnesium je zwei Salze, ein saures und ein neutrales und endlich von den Schwermetallen nur die neutralen Salze des Bleis und des Silbers.

Sänger[3]) gab ferner eine wesentlich andere Bildungsweise der Unterphosphorsäure an, da er fand, dass die Säure bei der Oxydation von phosphoriger Säure mittels Silbernitrat entsteht. Das dabei auftretende Silberoxydul oxydiert jedoch die Unterphosphorsäure sehr leicht, infolgedessen die Ausbeute an derselben äusserst gering wird.

Auch stellte Sänger ein krystallisiertes Hydrat der Säure dar.

Isidor Corne[4]) erhielt Unterphosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mit Kupfernitrat. Ich habe diese

[1]) Liebigs Ann. 232, 271.
[2]) Liebigs Ann. 232, 1.
[3]) Liebigs Ann. 232, 14.
[4]) Journ. Pharm. Chim. [5] 6. 123. Auszug im Chem. Centralblatt 1882 XIII 611.

Darstellungsweise versucht und will später darüber Mitteilung machen. Nach meinen Erfahrungen hat diese Art der Darstellung ebenso wie die vorhin angegebene von Sänger nur einen theoretischen Wert.

Noch eine andere Art der Bildung von Unterphosphorsäure resp. von deren Silbersalz beschreibt Jul. Philipp[1]). Er oxydiert Phosphor, indem er ihn mit mässig verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat bis nahe zum Siedepunkte erhitzt und erhält dabei „ziemlich beträchtliche Mengen" von Unterphosphorsäure. Auch gibt Philipp einige Eigenschaften des unterphosphorsauren Silbers an.

Endlich bespricht A. Joly[2]) unter der Überschrift „Recherche sur l'acide hypophosphorique" eine Methode der Darstellung dieser Säure, welche der Salzer'schen im Wesentlichen nachgebildet ist. Einige Angaben über Natrium- und Baryumsalze enthalten nur das, was Salzer entdeckte.

Die folgenden Seiten enthalten die Beobachtungen, welche ich bei der Bearbeitung dieses Gebietes machte. Sie beginnen mit der Besprechung der Gewinnung von Unterphosphorsäure, bezw. ihres Natriumsalzes, und geben an, wie sich die Darstellung des letzteren am vorteilhaftesten gestaltet. Hieran schliesst sich die Methode der quantitativen Bestimmung der Säure, und auf diese lasse ich die Beschreibung der von mir neu dargestellten unterphosphorsauren Salze des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Kupfers und Zinks folgen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1883. 16, 749.

[2]) Comptes rendus 1885; 101, 1058, 1148.

A. Die Gewinnung der Unterphosphorsäure.

Das Ausgangsmaterial für die von mir neu dargestellten unterphosphorsauren Salze einiger Schwermetalle bildete das saure unterphosphorsaure Natrium oder Dinatriumsubphosphat. Es ist dies das vorzüglich krystallisierende und vollkommen luftbeständige Salz von der Formel $Na_2 H_2 P_2 O_6 + 6 H_2 O$, dessen verhältnismässige Schwerlöslichkeit es Th. Salzer ermöglichte, die Unterphosphorsäure aus dem Gemisch der neben ihr bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft entstehenden andern Säuren des Phosphors zu isolieren.

Um dieses schwerlösliche Natriumsalz zu erhalten, stellte Salzer zunächst das von ihm als „Rohsäure" bezeichnete Säuregemisch dar, welches er dadurch erhielt, dass er die verschiedenen Produkte der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft in destilliertem Wasser auffieng. Aus dieser Rohsäure gewann er das Natriumsalz, indem er sie mit einem Überschuss von kalt gesättigter Natriumacetatlösung versetzte, oder auch dadurch, dass er sie in zwei gleiche Teile teilte, den einen mit kohlensaurem Natrium neutralisierte und den andern hinzugoss.

Anfangs bediente ich mich ebenfalls dieses Verfahrens zur Gewinnung des Ausgangsmaterials. Die Oxydation des Phosphors dauert dabei mehrere Tage, während

welcher die auftretende Unterphosphorsäure der Einwirkung der Luft unterliegt und dadurch sicher teilweise zersetzt wird. Die Lösung des Natriumsalzes ist dagegen vollkommen luftbeständig und bei der Absicht, möglichst viel Unterphosphorsäure zu erhalten, lag der Gedanke nahe, nicht erst die Rohsäure darzustellen, sondern direkt das Natriumsalz. Es gelang mir dieses dadurch, dass ich die Oxydationsprodukte nicht mehr in destilliertem Wasser auffieng, sondern in Lösungen von essigsaurem oder kohlensaurem Natrium. Aus obigen Gründen liess sich vermuten, dass durch dieses neue Verfahren die Menge des zu Unterphosphorsäure oxydierten Phosphors im Verhältnis zu dem im ganzen oxydierten sich günstiger gestalten werde. Ich komme später darauf zurück.

Den Apparat, welchen ich zur langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft benutzte, bildete ich demjenigen nach, den Salzer in seiner dritten Abhandlung zur Darstellung seiner Rohsäure beschreibt. Ich habe mit Hilfe desselben im Verlaufe meiner Arbeit ungefähr 2 kg gereinigtes Dinatriumsubphosphat dargestellt und will denselben an dieser Stelle noch einmal eingehend beschreiben und die an ihm gemachten Beobachtungen anführen.

Der zur Oxydation bestimmte Phosphor wurde in Stangen von 15 mm Durchmesser verwendet. Bei der ersten Vornahme der Oxydation benutzte ich ca. 6 cm lange Stangen und legte eine jede derselben in ein Fläschchen mit weitem Hals von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser schräg hinein. Dazu goss ich soviel von einer 25pct. Lösung von Natriumacetat oder einer gesättigten von Natriumcarbonat, dass die Phosphorstange noch 1 cm aus der Lösung hervorragte, wozu annähernd 50 ccm Lösung erforderlich waren. Um den Hals jedes Fläschchens war ein Bindfaden geschlungen, mit Hilfe dessen dieselben zu 5 bis 8 Stück in irdene Töpfe hineingesetzt wurden, welche

etwa 19 cm Durchmesser und 21 cm Höhe hatten. Die freien Enden der Bindfäden fielen über den Rand des Topfes und trugen eine Glasplatte in dem Abstande von 1 bis 2 mm von jenem Rande. Durch diese Vorrichtung wurde der Staub abgehalten und der nötigen Luftmenge Zutritt gestattet, während ein zu reichliches, zur Entzündung führendes Eindringen von Sauerstoff zu dem Phosphor verhindert wurde.

Den so hergerichteten, vorzüglich arbeitenden Apparat liess ich 3, 4 bis 8 Tage in einem Raume bei 10 bis 15° C. stehen. Während dieser Zeit füllten sich die Töpfe mit weissem Rauch, welcher auch aus denselben hervordrang und den bekannten knoblauchartigen Phosphorgeruch hatte. Im Dunklen leuchteten die Phosphorstangen lebhaft auf den sich oxydierenden freien Enden.

Wenn ich den Phosphor acht Tage der langsamen Oxydation aussetzte, so war er gewöhnlich bis auf den Flüssigkeitsspiegel oxydiert; unterbrach ich dagegen die Oxydation nach kürzerer Zeit, so hatte das noch aus der Lösung hervorragende Ende des Phosphors die Form eines mit der Spitze nach oben gerichteten Kegels angenommen.

Beim Entleeren der Fläschchen bedeckte eine feste Krystallkruste die Böden derselben. Diese wurde nebst der in den Fläschchen enthaltenen Flüssigkeit gesammelt, aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Salzgemisch, welches als Rohsalz bezeichnet werden könnte, wurde das darin enthaltene am schwersten lösliche Salz durch Umkrystallisieren gereinigt. Zu dem Ende wurde das Rohsalz in der sechsfachen Menge heissen Wassers gelöst, filtriert und erkalten gelassen.

Auf diese Weise erhielt ich Dinatriumsubphosphat.

Bei einer weiteren Darstellung von Unterphosphorsäure aus den bereits gebrauchten Phosphorstangen wurden

die Fläschchen wieder so weit mit Salzlösung gefüllt, dass der Phosphor 1 cm daraus hervorragte. Bei wiederholtem Gebrauch werden jedoch die Stangen zu kurz, um noch hervorzuragen, wenn man die genügende Menge Salzlösung, etwa 50 ccm, zur Bindung der entstehenden Säuren des Phosphors in die Fläschchen hineintut. Um diese kleinen Phosphorstücke dennoch weiter benutzen zu können, setzte ich sie auf Füsse, die aus einem 3 cm langen Stücke einer Verbrennungsröhre bestanden, in welche ich die durch Oxydation an der Phosphorstange entstandene Spitze hineinsteckte. Mit Hilfe dieser Verlängerung war es möglich, das Stück Phosphor bis auf einen unbedeutenden Rest zur Herstellung von Unterphosphorsäure zu verwenden.

Th. Salzer gibt in seiner zweiten Abhandlung an, dass ungefähr nur der 15. Teil des Phosphors oder 6,7 pCt. davon bei der langsamen Oxydation des Phosphors in Phosphorsäure übergeführt werde. Ich wiederholte den Versuch nach seiner Angabe, indem ich die Oxydationsprodukte in destilliertes Wasser fliessen liess und die erhaltene Rohsäure zur Hälfte mit kohlensaurem Natrium neutralisierte. Das daraus erhaltene, durch Umkrystallisieren gereinigte Dinatriumsubphosphat wog ich. Zur Beschickung des Apparats verwendete ich 22 Phosphorstangen im Gewicht von 215 g. Nach dreitägiger Oxydation wog der Phosphor 153 g; es hatten sich mithin in 22 Fläschchen 62 g Phosphor oxydiert. An reinem Dinatriumsubphosphat erhielt ich daraus 24 g, in denen 4,75 g Phosphor enthalten sind, d. i. $\frac{1}{13}$ oder 7,7 pCt. des im ganzen oxydierten Phosphors.

Als ich bei einem andern Versuch die Fläschchen mit kalt gesättigter Sodalösung gefüllt hatte, oxydierten sich in drei Tagen 73 g Phosphor, welche in 24 Fläschchen enthalten waren. Ich erhielt dabei 30 g gereinigtes

Dinatriumsubphosphat, welche 5,9 g Phosphor enthalten, d. i. $\frac{1}{12,3}$ oder 8,1 pCt. des im ganzen oxydierten. Der zur Verwendung kommende Phosphor wog diesmal 241 g.

Den grössten Teil des von mir im Laufe der Arbeit dargestellten Dinatriumsubphosphats gewann ich dadurch, dass ich die Fläschchen, welche die Phosphorstangen enthielten, mit einer 25pct. Lösung von Natriumacetat füllte, in welcher die Säuren des Phosphors gleich nach ihrer Bildung aufgefangen wurden, sich mit dem Natrium verbanden und Essigsäure frei machten. Von den Versuchen, welche ich anstellte, um die Ausbeute an Unterphosphorsäure bei diesem Verfahren zu bestimmen, will ich zwei mitteilen.

Bei dem einen derselben wog der angewandte Phosphor vor der Oxydation 696,5 g, nachher 526,5 g; somit waren während des viertägigen Stehens an der Luft 170 g Phosphor oxydiert worden. Dieselben befanden sich in 45 Fläschchen und diese wieder in 7 irdenen Töpfen. Durch Filtrieren der erhaltenen Lösung, Abdampfen und Auskrystallisieren des schwerlöslichen Salzes erhielt ich 138 g lufttrockenes rohes Salz, dessen Gehalt an Dinatriumsubphosphat zu 67,5 pCt. gefunden wurde durch Titrieren mit Permanganatlösung. Demnach enthalten 138 g Rohsalz 93,2 g Dinatriumsubphosphat und diese 18,4 g Phosphor als Unterphosphorsäure; d. i. $\frac{1}{9,2}$ oder 10,8 pCt. des oxydierten.

Bei dem zweiten Versuche erhielt ich aus 152 g oxydierten Phosphors 95 g rohes Salz, welches 30,90 g P_2O_6 enthielt, worin 12,2 g Phosphor enthalten sind. In der syrupartigen Mutterlauge fand ich durch Titrieren ferner 25 g P_2O_6, welche 10 g Phosphor enthalten. Es wurden demnach im ganzen 22,2 g Phosphor in Unterphosphorsäure verwandelt; d. i. $\frac{1}{7}$ oder 14,7 pCt. des oxydierten Phosphors.

Aus meinen Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, dass unter günstigen Versuchsbedingungen, welche von der Oxydationszeit, von der Menge des oxydierten Phosphors und des in der Lösung enthaltenen Natriums, vielleicht auch von der Temperatur abhängen, eine bei weitem grössere Menge Unterphosphorsäure gebildet wird, als Salzer angibt. Es ist jedoch nicht möglich, die ganze entstandene Unterphosphorsäure von den daneben in Lösung befindlichen anderen Säuren des Phosphors zu trennen, weil nach dem Auskrystallisieren der Hauptmenge des unterphosphorsauren Natriums ein Syrup übrig bleibt, welcher jede Krystallisation verhindert.

Ich habe bisher die Darstellung des sauren unterphosphorsauren Natriums $Na_2 H_2 P_2 O_6 + 6 H_2 O$ beschrieben, aus welchem ich in der Tat einige normale Salze von Schwermetallen gewann. Zur Erzielung reiner Präparate empfiehlt sich jedoch mehr das normale Natriumsubphosphat von der Formel $Na_4 P_2 O_6 + 10 H_2 O$ für dessen Darstellung aus dem ersteren Salzer mehrere Methoden in seiner zweiten Abhandlung angibt. Ich bediente mich von denselben der folgenden: Man löst 1 Teil saures Salz in 6 Teilen kochenden Wassers, und giesst dazu unter Umrühren eine gesättigte heisse Lösung von 1 Teil krystallisierter Soda. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in seidenglänzenden Nadeln aus, welche an der Luft verwittern.

In der Einleitung wies ich bereits auf die wesentlich andere Art der Darstellung von Unterphosphorsäure durch Isidor Corne hin. Dieser erhielt sie durch Kochen von Kupfernitratlösung mit Phosphor. Der Auszug seiner Arbeit im Chemischen Centralblatt, auf dessen Einsicht ich mich beschränken musste, gibt jedoch keine genaue Darstellung der Versuchsbedingungen. Es ist z. B. gar

nicht die Stärke der Salpetersäure angegeben, in welcher er die Kupferspäne löst behufs Gewinnung der nötigen Kupfernitratlösung; man bleibt daher völlig im Unklaren darüber, welche Konzentration seine Lösung hatte.

Bei der Ausführung des Versuchs stellte ich von käuflichem Kupfernitrat eine 25pct. Lösung her; diese reagierte sauer. Da bei der Reaktion starkes Aufschäumen stattfindet, füllte ich einen Rundkolben von 3 l Inhalt nur mit 1 l Lösung, tat dazu 20 g gelben Phosphor, steckte den Kolben bis an den Hals in Wasser und erhitzte dieses zum Sieden. Der Kolben war mit einem Kork verschlossen, welcher mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr versehen war.

Bei einer gewissen Temperatur (nach Corne bei 70°) kam der Phosphor an die Oberfläche der Lösung und verbrannte dort, so lange der Kolben noch Sauerstoff enthielt. Alsdann begann die Oxydation des Phosphors durch das Kupfernitrat. Der Phosphor bedeckte sich mit rotem Kupfer, und es entwickelte sich Stickstoffoxyd. In Zwischenräumen von einer halben Stunde warf ich etwa 10 g Phosphor in den Kolben, indem ich den Kork rasch öffnete und wieder schloss. — Nach zwei- bis dreistündigem Kochen war die Kupfernitratlösung entfärbt; ich liess dann den Kolbeninhalt unter Leuchtgas erkalten, um eine nachträgliche Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern.

In dem Auszuge aus Cornes Arbeit sind als Reaktionsprodukte angegeben Phosphorsäure, Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und Ammoniak. Ich habe die Sache nicht weiter geprüft, möchte jedoch hinzufügen, dass sich ausser dem entwichenen Stickstoffoxyd Verbindungen von Kupfer mit Phosphor und metallisches Kupfer bildeten. Die farblose Flüssigkeit wurde von dem noch unverbrauchten Phosphor enthaltenden festen Rückstande ab-

gegossen, filtriert, zur Hälfte mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, die andere Hälfte dazu gegossen und das Ganze zur Krystallisation eingedampft.

Bei einem dieser Versuche brauchte ich 70 g Phosphor, um 1 l der 25pct. Kupfernitratlösung zu entfärben und erhielt 70 g Dinatriumsubphosphat, welches $\frac{1}{18}$ oder 5,7 pCt. des verbrauchten Phosphors enthält.

Da ich bei mehreren Versuchen eine ebenso geringe Ausbeute erhielt, benutzte ich diese Methode nicht zur Gewinnung grösserer Mengen von Unterphosphorsäure, die ich ja bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft viel leichter erhielt.

Dass die nach den beiden Methoden der Oxydation des Phosphors dargestellten Natriumsalze identisch seien, ergab sich einmal daraus, dass sie zur Oxydation in phosphorsaure Salze dieselbe Menge einer Permanganatlösung brauchten, und ferner daraus, dass sie beim Eindampfen mit Salpetersäure vom sp. G 1,3, Befeuchten mit Ammoniak, wieder Eindampfen zur Trockne, Lösen in Wasser, Filtrieren, Abdampfen und Glühen dieselbe Menge Natriummetaphosphat lieferten.

B. Quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure.

Die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure in den von mir dargestellten Salzen nahm ich stets in der Weise vor, wie sie Th. Salzer in seiner dritten Abhandlung beschreibt, nämlich durch Titration mit Permanganatlösung bei gelinder Siedehitze. Um hierbei die Fehlerquellen zu vermeiden, welche in der Zerlegung der Unterphosphorsäure durch die zuzusetzende freie Mineralsäure in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure ihren

Grund haben, nahm ich einige Änderungen an der Titrationsmethode vor, welche dieselbe meiner Meinung nach bequemer ausführbar machen und genauere Resultate erzielen lassen.

Zunächst stellte ich den Titer der Permanganatlösung nicht auf Dinatriumsubphosphat, wie Salzer empfiehlt, sondern auf Oxalsäure. Ich fand wie jener, dass der auf jenes Salz gestellte Titer etwa um 2,5 pCt. niedriger ist als der auf Oxalsäure gestellte. Der Grund für die Vornahme obiger Änderung war der, dass die so erzielten Resultate der Analysen meiner Salze besser zu den offenbar richtigen chemischen Formeln derselben passten. Ausserdem kann man mit Oxalsäure den Titer in aller Ruhe und ohne Zuhilfenahme von ausgekochtem Wasser feststellen, wodurch die Titerstellung gewiss genauer ausfällt.

Die Titration meiner in Wasser unlöslichen unterphosphorsauren Salze geschah in der Weise, dass eine abgewogene Menge derselben in 10 ccm gut ausgekochten Wassers aufgeschwemmt, die grössere Hälfte der zur Oxydation nötigen Menge von Permanganatlösung zulaufen gelassen und zum Sieden erhitzt wurde. Sobald dieses erfolgte, setzte ich etwa 10 ccm heisse verdünnte Schwefelsäure zu und rührte mit einem Glasstab, bis die Entfärbung der Permanganatlösung erfolgt war. Unter fortgesetztem Erhitzen der Porzellanschale wurde die Oxydationsflüssigkeit in kleineren Mengen zugefügt, bis ein geringer Überschuss derselben vorhanden war, wobei sich in der Regel etwas Mangansuperoxyd abschied. Durch Zusatz von Oxalsäure, deren relativer Titer bekannt war, und von mehr verd. Schwefelsäure wurde dasselbe aufgelöst und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat bis zur Endreaktion zurücktitriert.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass bei den Salzen, deren Lösungen gefärbt sind, wie es beim Kupfer,

Nickel, Kobalt der Fall ist, nur bei Anwendung geringer Mengen der Salze, etwa 0,1 bis 0,2 g davon, die Endreaktion scharf beobachtet werden kann. Wenn ausserdem die Lösungen nach dem Zusatz des Überschusses von Oxalsäure stark mit Wasser verdünnt werden, so erhält man befriedigende Resultate.

Zur Herstellung von Permanganatlösung wurden 2,5 g $KMnO_4$ in einem Liter Wasser gelöst. Nach achttägigem Stehen derselben wurde bei der Einstellung des Titers auf Dinatriumsubphosphat 0,1 g P_2O_6 durch 15,96 ccm, bei der auf Oxalsäure durch 16,41 ccm Permanganatlösung angezeigt. Letzteren Wert benutzte ich bei meinen Analysen.

Die Oxalsäurelösung war der Permanganatlösung ziemlich gleichwertig.

C. Die unterphosphorsauren Salze des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Kupfers und Zinks.

I. Allgemeines.

Um das unterphosphorsaure Salz eines der genannten Metalle zu erhalten, mischte ich anfänglich die verdünnte wässrige Lösung seines schwefelsauren Salzes mit einem Überschuss von Natriumacetat und fügte dazu die für die Bildung des normalen unterphosphorsauren Salzes berechnete Menge von Dinatriumsubphosphat. Das Natriumacetat diente dazu, die bei der Umsetzung frei werdende Schwefelsäure zu binden, welche sonst einen Teil des unterphosphorsauren Metallsalzes in Lösung hielt.

Die Analysen der auf diese Weise gewonnenen Salze wiesen jedoch derartige Abweichungen von einander auf, namentlich beim Nickel und Kobalt, dass ich notwendig

vermuten musste, die gewonnenen Niederschläge seien nicht homogen, sondern Gemenge verschiedener Salze.

Diese Vermutung fand ihre Bestätigung bei der Untersuchung der Niederschläge mit dem Mikroskop. Unter demselben erkannte ich in der That zwei völlig verschiedene Krystallformen, von denen die eine in langen Prismen, die andere in sechseckigen Tafeln auftrat.

Viele vergebliche Versuche, diese Formen getrennt von einander zu erhalten, wurden teils mit dem sauren, teils mit dem normalen Natriumsubphosphat angestellt, bis mich die mikroskopischen Beobachtungen zu folgenden Resultaten führten.

Es entstanden stets die prismatischen Formen, wenn das normale unterphosphorsaure Natrium in verdünnter Lösung in eine gleichfalls verdünnte Lösung des schwefelsauren Metallsalzes eingetragen wurde, wobei die letztere einen Überschuss an Metallsalz enthielt, d. h. mehr als bei der Umsetzung mit der ersteren Lösung zur Bildung von normalem unterphosphorsaurem Metallsalz nötig war, und wenn ferner die Lösungen warm waren.

Etwas schwieriger war die Darstellung des homogenen tafelförmigen Niederschlages, da derselbe fast immer mit den prismatischen oder nadelförmigen Formen untermischt auftrat. Seine genaue Darstellung werde ich bei der speziellen Beschreibung der Salze angeben und hier nur anführen, dass im Allgemeinen die sechseckigen Tafeln entstehen, wenn man zu der verdünnten, in grossem Überschuss vorhandenen normalen Natriumsubphosphatlösung die verdünnte Lösung des schwefelsauren Metallsalzes in kleinen Portionen einträgt, und wenn man ferner mit abgekühlten Lösungen arbeitet.

Vermischte ich die Lösungen der schwefelsauren Metallsalze mit einer Lösung von Dinatriumsubphosphat, so entstand beim Nickel und Kobalt erst nach eintägigem

Stehen der Mischung ein Niederschlag, bei den anderen Metallen dagegen sofort; mit der Zeit vermehrte er sich. Hierbei scheint es gleichgiltig zu sein, welche von den beiden auf einander wirkenden Salzlösungen im Überschuss angewendet wird, denn ich erhielt stets die nadelförmigen Krystalle.

Durch die unten angeführten Analysen ergab sich, dass die prismatischen Formen dem normalen unterphosphorsauren Salze der obigen Metalle angehörten, während die sechseckigen Tafeln einem Doppelsalze von jenem mit normalem Natriumsubphosphat zukamen.

Meine Beobachtungen haben ferner ergeben, dass sämtliche von mir neu dargestellten unterphosphorsauren Metallsalze von mikrokrystallinischer Beschaffenheit sind. Jedoch kann man die krystallinische Struktur der Salze nur dann erkennen, wenn man stark verdünnte Lösungen aufeinander wirken lässt. Ausserdem traten die Krystallformen bei den verschiedenen Metallen nicht gleich deutlich auf. Während die Prismen beim Nickel, Kobalt und Zink in vorzüglicher Ausbildung entstanden, konnte ich beim Kupfer und Cadmium nur radialstrahlige Krystallaggregate beobachten. Die sechseckig tafelförmigen Krystalle zeigten sich besonders schön und vollkommen homogen beim Nickel, Kobalt und Cadmium, dagegen stets kleiner und häufig untermischt mit nadelförmigen Kryställchen beim Kupfer und Zink.

Da die beiden Krystallformen beim Nickel vorzüglich ausgebildet auftraten, untersuchte ich die unterphosphorsauren Nickelsalze auf ihre optischen Eigenschaften und darf wohl keinen Anstand nehmen, die Ergebnisse der Untersuchung auf die ganz gleichen Formen bei den Salzen der andern Metalle ohne Weiteres auszudehnen.

Die aus Nickelsulfat und normalem Natriumsubphosphat erhaltenen prismatischen, sargförmigen, manchmal zu zwei aneinander gewachsenen, jedoch meist einzeln ausgebildeten Kryställchen löschten parallel polarisiertes Licht nach der Langsrichtung und senkrecht dazu aus. Da alle ohne Ausnahme letztere Erscheinung zeigten, war das monokline Krystallsystem ausgeschlossen und die Krystalle waren tetragonal, hexagonal oder rhombisch; die Entscheidung hierüber war wegen der Kleinheit der Objekte nicht gut ausführbar. Die Untersuchung mit der $\frac{1}{1}$-Undulationsglimmerplatte ergab ferner, dass keine Zwillingsbildung vorlag.

Dieselbe chemische Verbindung entstand aus den Lösungen von Nickelsulfat und saurem unterphosphorsaurem Natrium. Unter dem Mikroskop zeigte sie jedoch ein anderes Aussehen, sie stellte sich dort als radialstrahlige Büschel von ausserordentlich feinen Nädelchen dar, deren optische Eigenschaften dieselben waren, wie die oben bei den Prismen angegebenen.

Die tafelförmigen Krystalle gehörten dem hexagonalen System an; denn man konnte eine grosse Anzahl hexagonaler Durchschnitte beobachten, die zwischen gekreuzten Nickolschen Prismen selbst in jeder Lage dunkel blieben. Ausserdem zeigten die Krystalle, welche auf einer prismatischen Fläche auflagen, Auslöschung des polarisierten Lichts parallel zum Prisma und senkrecht dazu.

Um später Wiederholungen zu vermeiden, will ich gleich hier anführen, dass die normalen unterphosphorsauren Metallsalze in Wasser so gut wie unlöslich sind. Wurden sie mit kaltem oder heissem Wasser behandelt und das Wasser dann geprüft, ob sich etwas gelöst hätte,

so ergab sich bei den Nickel- und Kobaltsalzlösungen mit Schwefelammon eine schwache Bräunung; beim Kupfersalz blieb die Lösung klar. Die vermeintlichen Lösungen des Zinksalzes wie des Cadmiumsalzes gaben mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag.

Die Salze sind ferner unlöslich in Alkohol. In verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich sämtlich.

Die Doppelsalze zersetzten sich mit viel Wasser schon in der Kälte, rascher beim Kochen, in die sie bildenden einfachen unterphosphorsauren Salze.

Beim Erhitzen verhielten sich die unterphosphorsauren Salze der Schwermetalle verschieden. Die Beobachtungen, welche ich in dieser Hinsicht machte, sind bei den einzelnen Salzen angeführt. —

II. Darstellung und Analysen der unterphosphorsauren Schwermetalle.

1. Das normale unterphosphorsaure Nickel.

Die Bildung dieses Salzes aus Nickelsulfat und normalem Natriumsubphosphat geht nach der Gleichung vor sich

$$2\ Ni\,SO_4 + Na_4\,P_2\,O_6 = Ni_2\,P_2\,O_6 + 2\ Na_2\,SO_4$$

wobei es zweckmässig ist, das Nickelsulfat in einem kleinen Überschuss anzuwenden.

Bei der Darstellung obigen Salzes benutzte ich das Nickelkaliumsulfat, $Ni\,SO_4 + K_2\,SO_4 + 6\ H_2\,O$, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit (3 : 100) und Krystallisationsfähigkeit sehr rein zu erhalten ist. Von diesem Salze löste ich 43 g in anderthalb Liter Wasser, von dem normalen Natriumsubphosphat wurden 21 g auch in 1,5 Liter Wasser gelöst und letztere Lösung unter Umrühren zu der ersteren gegossen. Aus den mässig warmen Lösungen

fiel ein grüner Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop zunächst keine Krystallform erkennen liess; er wurde auf ein Filter gebracht und auf demselben mit heissem Wasser ausgewaschen. Nachdem er dort ca. 15 Stunden gelegen hatte, hatte er eine krystallinische Beschaffenheit angenommen, welche sich dem Auge durch einen seidenartigen Glanz kundgab. Der Niederschlag wurde dann vom Filter heruntergenommen und an der Luft getrocknet. Er stellte darnach grüne, mit blossem Auge erkennbare Kryställchen dar, deren seidenartiger Glanz dem Salze ein besonders schönes Aussehen gab.

Zur Bestimmung des Nickels in diesem Präparate wurde es in wenig Schwefelsäure gelöst, und aus der mit einem grossen Überschuss von Ammoniak versetzten Lösung wurde das Nickel elektrolytisch gefällt und gewogen.

Die Bestimmung der Unterphosphorsäure geschah in einer andern Salzmenge durch Titration nach der oben genau angegebenen Methode.

Aus den für Ni und für P_2O_6 gefundenen Zahlen wurde das Krystallwasser berechnet.

Die Analyse ergab

	gefunden		berechnet für $Ni_2P_2O_6 + 12\,H_2O$
Ni	23,31	—	23,93
P_2O_6	31,85	32,34	32,15

Dasselbe Salz erhielt ich als radialstrahlige Büschel von ausserordentlich feinen Nädelchen beim Mischen einer Lösung von 21,8 g Nickelkaliumsulfat in 730 g Wasser mit einer Lösung von 15,7 g Dinatriumsubphosphat in 700 g Wasser bei mässiger Wärme. Der Niederschlag trat erst nach 24 Stunden ein. Er wurde abfiltriert, auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und auf Fliesspapier an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab

	gefunden		berechnet für $Ni_2 P_2 O_6 + 12 H_2 O$
Ni	23,46	—	23,93
$P_2 O_6$	32,58	32,83	32,15

Der chemische Vorgang lässt sich bei dieser Darstellungsweise durch die Gleichung veranschaulichen:
$2 Ni SO_4 + Na_2 H_2 P_2 O_6 = Ni_2 P_2 O_6 + Na_2 SO_4 + H_2 SO_4$.

Das Nickelsubphosphat $Ni_2 P_2 O_6 + 12 H_2 O$ verlor nach zweistündigem Erhitzen auf 100° C. 9 Moleküle Wasser; das zehnte gieng nach zehnstündigem Erhitzen auf 120° fort. Eine Oxydation der Unterphosphorsäure durch den Sauerstoff der Luft scheint bei dieser Temperatur noch nicht zu erfolgen. Hierbei wird das Salz gelb.

Erhitzt man das Salz im offnen Porzellantiegel oder auf dem Deckel eines solchen über der freien Gasflamme, so wird es schwarz und man sieht eine schwache blaue Flamme über dem Salz. In diesem Zustande hat das Salz 41,56 pCt. seines Gewichts oder 203,91 Teile seines Molekulargewicht (= 490,60) verloren. Glüht man es nun stundenlang über einem einstrahligen Brenner im Tiegel, dessen Deckel ab und zu gelüftet wird, so nimmt das schwarze Pulver eine leuchtend gelbe Farbe an, verliert jedoch nichts weiter von seinem Gewicht, selbst wenn man es nach dem Glühen pulvert und wieder glüht. — Bemerken will ich noch, dass das schwarze Pulver eine geringe Menge Permanganatlösung entfärbte, während das gelbe Produkt es nicht tat.

Die obigen Zahlen, welche ich bei etwa fünf Versuchen stets konstant fand, lassen den Schluss auf Bildung von Pyrophosphorsäure nur annähernd zu. Denn unter der Annahme, dass bei dem Glühen 12 Mol. Wasser weggehen und ein Atom Sauerstoff aufgenommen werde, müsste der Gewichtsverlust 40,68 pCt. oder 199,56 Teile

des Molekulargewichts betragen. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerter, weil es sich beim Kobalt wiederholt.

2. Das Nickel-Natriumsubphosphat.

Dieses Salz erhielt ich in homogenem Zustande, als ich folgendermassen verfuhr.

Eine Lösung von 29 g $Na_4P_2O_6 + 10H_2O$ in 1350 g Wasser wurde auf 0° abgekühlt. Eine zweite Lösung von 26,8 g $NiSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$ in 900 g Wasser wurde ebenfalls auf 0° gebracht und aus einer Pipette in kleinen Portionen in erstere einfliessen gelassen, wobei die Mischung lebhaft umgerührt wurde. Anfangs löste sich der entstehende Niederschlag immer wieder, erst nach Zusatz der letzten Portionen war er bleibend. Nachdem sich derselbe über Nacht in der Flüssigkeit zu Boden gesetzt hatte, wurde er auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Fliesspapier an der Luft getrocknet. Über Schwefelsäure verlor das pulverige Produkt 0,8 pCt. an Gewicht und hatte dann eine gelblich-weisse Farbe.

Das Nickel wurde wieder elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung gefällt und die Unterphosphorsäure titriert. Die Analyse ergab den Gehalt der Verbindung an Natrium. Zur Bestimmung desselben wurde die abgewogene Salzmenge mit bromhaltiger Chlorwasserstoffsäure in einem Porzellanschälchen zweimal zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft, um die Unterphosphorsäure zu oxydieren. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Ätzbaryt gekocht, wodurch Phosphorsäure und Nickel gleichzeitig ausgefällt wurden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure von überschüssigem Baryum befreit, das Filtrat davon zur Trocknis eingedampft, und der Rückstand durch Glühen in einer Platinschale, zuletzt mit

Zusatz von Ammoniumcarbonat, von dem Überschuss an Schwefelsäure befreit. Das Natrium wurde als schwefelsaures Natrium gewogen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen

	gefunden		berechnet für $Ni_2P_2O_6 + Na_4P_2O_6 + 24\,H_2O$
Ni	11,74	12,00	12,28
Na	9,31	9,63	9,64
P_2O_6	33,18	33,42	33,00

Hieraus folgt, dass die Bildung des Doppelsalzes nach der Gleichung verläuft

$$2\,NiSO_4 + 2\,Na_4P_2O_6 = [Ni_2P_2O_6 + Na_4P_2O_6] + 2\,Na_2SO_4.$$

Es ist indessen erforderlich, einen Überschuss an Natriumsubphosphat anzuwenden.

Beim Erhitzen auf 110° C. verlor das Nickel-Natriumsubphosphat $Ni_2P_2O_6 + Na_4P_2O_6 + 24\,H_2O$ nach drei Stunden 19 Mol. Wasser. Das Gewicht blieb dann während eines zehnstündigen Erhitzens auf dieselbe Temperatur konstant. Beim Erhitzen auf dem Porzellandeckel über der freien Flamme gieng das Salz plötzlich in eine schwarze kohlige Masse über.

3. Das normale unterphosphorsaure Kobalt.

Die Bildung des Kobaltsubphosphats ist ganz analog derjenigen des entsprechenden Nickelsalzes und erfolgt nach der Gleichung $2\,CoCl_2 + Na_4P_2O_6 = Co_2P_2O_6 + 4\,NaCl$. Um der Bildung einer geringen Menge des Doppelsalzes vorzubeugen, nimmt man besser einen Überschuss an Kobaltchlorür.

Ich erhielt das Salz, als ich warme, verdünnte, wässrige Lösungen von 12 g $CoCl_2 + 6\,H_2O$ und von 10,5 g $Na_4P_2O_6 + 10\,H_2O$ unter Umrühren zusammen-

goss. Es entstand ein rotvioletter Niederschlag, der nach einiger Zeit unter dem Mikroskop prismatische Krystallformen zeigte. Er wurde auf unglasiertem Porzellan getrocknet und gab dann ein rosa gefärbtes Pulver.

Zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung wurde das Kobalt auf elektrolytischem Wege aus ammoniakalischer Lösung gefällt und gewogen. Die Unterphosphorsäure wurde in einer andern Menge des Salzes durch Titrieren bestimmt. Es war dazu notwendig, nur eine geringe Menge des Salzes anzuwenden, etwa 0,15 g, und weil die rote Farbe der Kobaltsubphosphatlösung derjenigen des Permanganats fast gleich ist, sie durch Zusatz einer grünen Nickelsalzlösung zu beseitigen. Ich bediente mich dazu des Nickelkaliumsulfats. Bei Befolgung dieser Massnahmen liess sich die Endreaktion der Titration mit genügender Schärfe beobachten.

Die Analyse ergab

	gefunden		berechnet für $Co_2 P_2 O_6 + 8 H_2 O$
Co	28,00	28,17	28,10
$P_2 O_6$	37,40	37,00	37,62

Nach fünfstündigem Erhitzen des Kobaltsalzes auf 110° C. waren 6 Mol. Wasser weggegangen.

Wurde dieses Salz im Porzellantiegel, dessen Deckel ab und zu gelüftet wurde, geglüht, so zeigte sich stets dieselbe procentige Gewichtsabnahme. Ich kann jedoch nicht behaupten, dass das unterphosphorsaure Salz dabei durch Wasserverlust und Sauerstoffaufnahme in pyrophosphorsaures übergegangen wäre. Denn es verlor beim starken Glühen 31,87 pCt. an Gewicht oder 133,57 Teile seines Molekulargewichts (= 419,14) und gieng dabei in ein schwarzes Pulver über. Wäre pyrophosphorsaures Salz entstanden, d. h. wäre das Krystallwasser wegge-

gangen und ein Atom Sauerstoff aufgenommen worden, so hätte es 30,47 pCt. an Gewicht oder 127,72 Teile seines Molekulargewichts verlieren müssen.

4. Das Kobalt-Natriumsubphosphat.

Dieses Doppelsalz bildet sich nach der Gleichung

$$2\ Co\,Cl_2 + 2\ Na_4\,P_2\,O_6 =$$
$$[Co_2\,P_2\,O_6 + Na_4\,P_2\,O_6] + 4\ Na\,Cl.$$

Doch ist hierbei erforderlich, einen nicht zu geringen Überschuss an Natriumsubphosphat anzuwenden, weil sich sehr leicht neben dem gewünschten Doppelsalze das normale Kobaltsubphosphat bildet.

Um dieses letztere zu verhindern, beobachtete ich bei der Darstellung dieselben Vorsichtsmassregeln, welche ich bei der Gewinnung des entsprechenden Nickelsalzes bereits angab. Dieselben bestanden darin, dass ich die verdünnten Lösungen auf 0° abkühlte und nur sehr allmählich mischte, indem ich die Kobaltchlorürlösung in kleinen Portionen in die Natriumsubphosphatlösung eintrug und die Mischung beständig umrührte. Die Abscheidung des Salzes trat erst nach einiger Zeit ein; unter dem Mikroskop liess es lauter sechseckige Tafeln erkennen.

Bei der Darstellung des Doppelsalzes wurden 23 g $Na_4\,P_2\,O_6 + 10\ H_2\,O$ und 11,5 g $Co\,Cl_2 + 6\ H_2\,O$ verwendet. Der rosenrote Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert und auf Porzellan getrocknet. Er stellte dann ein hellrosa Pulver dar.

Die Analyse dieses Salzes zerfiel in die Bestimmung von Kobalt, Natrium und Unterphosphorsäure. Sie wurde ganz so durchgeführt wie die des entsprechenden Nickelsalzes.

Nachdem das Salz während zehntägigem Stehen über Schwefelsäure 41,10 pCt. seines Gewichts verloren hatte, ergab die Analyse des nunmehr dunkelvioletten Salzes folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet für $Co_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + 3 H_2 O$
Co	20,00	20,33
Na	16,60	15,92
$P_2 O_6$	54,32	54,45

Beim Erhitzen dieses Salzes auf 110° C. wurde das Gewicht nach drei Stunden konstant. Der Verlust betrug dann 4,30 pCt., eine Zahl, welcher 1,4 Mol. Wasser entsprechen würde.

Das rosa gefärbte wasserhaltige Salz wurde beim Erhitzen über der freien Flamme erst tief blau und gieng darauf plötzlich in eine schwarze zusammengesinterte Masse über.

5. Das normale unterphosphorsaure Cadmium.

Das Cadmiumsubphosphat erhielt ich als homogenes Präparat, als ich eine Lösung von 30,7 g Cadmiumsulfat von der Formel $3 Cd SO_4 + 8 H_2 O$ mit einem Überschuss von Natriumacetat versetzte, diese Mischung erwärmte und nun zu derselben eine warme Lösung von 18,8 g Dinatriumsubphosphat unter Umrühren zufügte. Es fiel sogleich ein weisser Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet wurde. Er stellte dann ein zusammengesintertes, schweres, weisses Pulver dar. Zu bemerken ist noch, dass die Lösung des Natriumacetats vor der Verwendung mit Essigsäurezusatz gekocht wurde, um die Kohlensäure zu entfernen, welche das Acetat enthielt.

Die Bestimmung des Cadmiums in dem Salze geschah folgendermassen. Das unterphosphorsaure Cadmium wurde in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung stark mit Wasser verdünnt, dann erhitzt und etwa $^1/_4$ Stunde lang ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Der

gelbe Niederschlag wurde auf ein bei 110 bis 120° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, bei derselben Temperatur getrocknet und als Cd S gewogen.

Die Unterphosphorsäure wurde titriert, diesmal jedoch unter Zusatz von Salpetersäure, welche das Cadmiumsubphosphat leichter löst als Schwefelsäure und welche nach Salzers Beobachtungen beim Kochen in verdünnten Lösungen keinen Anteil nimmt an der Oxydation der Unterphosphorsäure.

Die Analyse ergab

	gefunden		berechnet für $Cd_2 P_2 O_6 + 2 H_2 O$
Cd	53,67	53,46	53,57
$P_2 O_6$	37,06	37,67	37,74

Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° hatte das Salz 1 Mol. Wasser verloren. Bei längerem Erhitzen auf 110° nahm das Gewicht anfangs mehr ab, vergrösserte sich dann aber wieder, wobei das Salz auf der Oberfläche gelblich wurde. Diese Erscheinung hieng wohl mit einer Sauerstoffaufnahme zusammen.

Beim Erhitzen des Salzes im Tiegel bei Luftzutritt beobachtete ich eine Glüherscheinung und aufsteigenden weissen Rauch. Da das Salz im Reagensrohr erhitzt deutlich den Geruch von Phosphorwasserstoff erkennen liess, rührte der Rauch von Phosphorsäure her, zu welcher jener verbrannte.

Bei zwei Versuchen, welche ich zur Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Glühen des Salzes anstellte, fand ich, dass derselbe 5,7 und 5,6 pCt. betrug oder 23,73 und 23,52 Teile vom Molekulargewicht (= 417,00).

Der Glührückstand gab mit Salz- oder Salpetersäure deutlich Phosphorwasserstoffgeruch, enthielt also Phosphorcadmium. In der Auflösung wurde Pyrophosphorsäure dadurch nachgewiesen, dass das Cadmium durch einen

geringen Überschuss von Schwefelammonium ausgefällt und abfiltriert, das Schwefelammon durch Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat entfernt wurde. Beim genauen Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak entstand ein gelber Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber.

6. Das Cadmium-Natriumsubphosphat.

Das unterphosphorsaure Cadmium-Natrium, welches wie die andern Doppelsalze in sechseckigen Tafeln krystallisierte, bildet sich nach der Gleichung

$$2\ Cd\,SO_4 + 2\ Na_4\,P_2\,O_6 =$$
$$[Cd_2\,P_2\,O_6 + Na_4\,P_2\,O_6] + 2\ Na_2\,SO_4,$$

wobei aus bereits dargelegten Gründen ein Überschuss von Natriumsubphosphat zu verwenden ist.

Zur Darstellung des Salzes machte ich eine verdünnte Lösung von 7 g $3\,Cd\,SO_4 + 8\,H_2\,O$ und eine ebensolche von 13 g $Na_4\,P_2\,O_6 + 10\,H_2\,O$, kühlte beide auf 0° ab und trug erstere nach und nach in letztere unter beständigem Umrühren ein. Bei den ersten Portionen entstand ein Niederschlag, welcher sich wieder auflöste, bei den letzten war er bleibend. Nachdem er in der Flüssigkeit etwa 15 Stunden kalt gestanden hatte, wurde er abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Das Präparat war dann ein rein weisses, lockeres Pulver.

Die Analyse erstreckte sich auf Cadmium, Natrium und Unterphosphorsäure, aus denen das Krystallwasser berechnet wurde. Die Säure wurde titriert. Die beiden Metalle wurden in einer und derselben Menge des Salzes folgendermassen bestimmt. Die abgewogene Substanz wurde mit bromhaltiger Salzsäure zweimal auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, um die Unterphosphorsäure zu oxydieren. Aus der schwach salzsauren, wässrigen,

heissen Lösung des Rückstandes wurde das Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und als Cd S gewogen. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure mittels Ätzbaryt gefällt und abfiltriert und aus dem Filtrat davon das überschüssige Baryum durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure entfernt. Die schwefelsaure Lösung wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und geglüht, zuletzt unter Zusatz einiger Körnchen Ammoniumcarbonat. Das Natrium blieb als $Na_2 SO_4$ zurück und wurde als solches gewogen.

Die Analyse ergab

	gefunden		berechnet für $Cd_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + 12 H_2 O$
Cd	25,82	25,44	26,39
Na	11,70	12,14	10,89
$P_2 O_6$	36,83	37,05	37,26
$H_2 O$	—	—	25,46

Bei zweistündigem Erhitzen auf 110° C. betrug der Gewichtsverlust des Salzes fast soviel, wie seinem Krystallwasser entspricht, nämlich 24,54 pCt.; nach vier Stunden hatte das Gewicht ein wenig zugenommen und eine gelbe Färbung auf der Oberfläche deutete an, dass bereits eine Oxydation eingetreten sei.

Beim Erhitzen über der freien Flamme bei Luftzutritt wird das Salz braun.

7. Das normale unterphosphorsaure Kupfer.

Dieses Salz erhielt ich, indem ich in eine Lösung von 25 g $Cu SO_4 + 5 H_2 O$ eine Lösung von 15,7 g $Na_2 H_2 P_2 O_6 + 6 H_2 O$ goss und umrührte. Das Kupfersubphosphat bildete sich dann nach der Gleichung

$$2 Cu SO_4 + Na_2 H_2 P_2 O_6 = Cu_2 P_2 O_6 + Na_2 SO_4 + H_2 SO_4.$$

Die frei werdende Schwefelsäure hält einen Teil des Kupfersalzes in Lösung. Der entstehende hellblaue Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf Fliesspapier an der Luft getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise ein hellblaues Pulver, welches über Schwefelsäure 3,5 pCt. seines Gewichts verlor und dabei eine ins Grünliche spielende Farbe annahm.

Die Unterphosphorsäure wurde durch Titrieren bestimmt. Ich will nicht unterlassen, hier nochmals darauf hinzuweisen, dass man die Endreaktion hierbei nur dann scharf beobachten kann, wenn man die Vorsichtsmassregeln genau beachtet, welche ich oben für die Titration der gefärbten unterphosphorsauren Salze angab.

Das Kupfer wurde aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch gefällt.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab

	gefunden		berechnet für $Cu_2 P_2 O_6 + 6 H_2 O$
Cu	32,36	—	32,25
$P_2 O_6$	39,96	40,76	40,13

Bei zweistündigem Erhitzen auf 110° C. verlor das Salz 5 $H_2 O$ und nahm eine grüne Farbe an.

Beim Glühen gab das Salz eine grünlich blaue Schmelze, welche den Boden des Porzellantiegels angriff. Es verlor dabei 26,41 pCt. seines Gewichts oder 103,45 Teile des Molekulargewichts (= 391,80).

Wäre dabei durch Wasserverlust und Sauerstoffaufnahme pyrophosphorsaures Kupfer $Cu_2 P_2 O_7$ entstanden, so hätte das Salz 23,43 pCt. an Gewicht verlieren müssen oder 91,80 Teile des Molekulargewichts.

8. Das normale unterphosphorsaure Zink.

Das Zinksalz der Unterphosphorsäure erhielt ich in homogenem Zustande, als ich eine verdünnte Lösung von 19 g $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ mit einer solchen von 12 g $Na_2\,H_2\,P_2\,O_6 + 6\,H_2O$ mischte. Ein Teil des Zinksubphosphats blieb auch hier durch die frei werdende Schwefelsäure in Lösung.

Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert, heiss ausgewaschen und auf Porzellan getrocknet. Er bildete ein weisses Pulver.

Das Zink wurde in dem Salze folgendermassen bestimmt. Die salzsaure Auflösung desselben wurde vorsichtig mit soviel Natriumcarbonatlösung versetzt, dass eben ein bleibender Niederschlag entstand, welcher durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder in Lösung gebracht wurde. Darauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis der bald entstehende Niederschlag nicht mehr erkennbar zunahm, dann essigsaures Natrium zugefügt und nochmals kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, vom Filter abgenommen, dieses verascht und schliesslich Niederschlag und Asche im Roseschen Tiegel im langsamen Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefelblumen geglüht und das Zink als Zn S gewogen.

Die Unterphosphorsäure wurde titriert.

Nachdem das Salz über Schwefelsäure getrocknet worden war, ergab die Analyse

	gefunden	berechnet für $Zn_2\,P_2\,O_6 + 2\,H_2O$
Zn	40,45	40,14
$P_2\,O_6$	48,81	48,75

Beim Erhitzen auf 110° wurde das weisse Salz wahrscheinlich infolge von Oxydation schon nach zwei Stunden stellenweise gelblich.

Über der freien Flamme verglimmt das Zinksalz lebhaft und bleibt weiss. Es verliert dabei 8,90 Gewichtsprocente oder 28,78 Teile seines Molekulargewichts (= 323,40).

Wäre die Verbindung $Zn_2 P_2 O_7$ entstanden, so hätten 6,17 pCt. des Gewichts oder 19,96 Teile des Molekulargewichts weggehen müssen.

Die von mir dargestellten Salze sind also folgende:

1. $Ni_2 P_2 O_6 + 12 H_2 O$ normales Nickelsubphosphat.
2. $Ni_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + 24 H_2 O$ Nickel-Natriumsubphosphat.
3. $Co_2 P_2 O_6 + 8 H_2 O$ normales Kobaltsubphosphat.
4. $Co_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + 3 H_2 O$ Kobalt-Natriumsubphosphat.
5. $Cd_2 P_2 O_6 + 2 H_2 O$ normales Cadmiumsubphosphat.
6. $Cd_2 P_2 O_6 + Na_4 P_2 O_6 + 12 H_2 O$ Cadmium-Natriumsubphosphat.
7. $Cu_2 P_2 O_6 + 6 H_2 O$ normales Kupfersubphosphat.
8. $Zn_2 P_2 O_6 + 2 H_2 O$ normales Zinksubphosphat.